Über
das Verhalten der Blausäure gegen Phenylisocyanat.

Mit einem Anhang:

Über 1,3-Diphenylpropen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät
(Sektion II)

der

Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt im Juli 1906 von

Heinrich Kämmerer
aus Höchst a. Main.

München.
Druck von Val. Höfling, Lämmerstrafse Nr. 1.
1906.

Über
das Verhalten der Blausäure gegen Phenylisocyanat.

Mit einem Anhang:

Über 1,3-Diphenylpropen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät
(Sektion II)

der

Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt im Juli 1906 von

Heinrich Kämmerer
aus Höchst a. Main.

München.
Druck von Val. Höfling, Lämmerstrafse Nr. 1.
1906.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552318_0140

Meinen lieben Eltern in Dankbarkeit gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Professor Dr. W. Dieckmann, auf dessen Veranlassung und unter dessen liebenswürdiger Leitung diese Arbeit entstand, sowie Herrn Geheimrat Professor Dr. Adolf Ritter von Baeyer für das meinem Studium entgegengebrachte Interesse meinen herzlichen Dank auszusprechen.

Inhaltsübersicht.

	Seite
Einleitung	9
Theoretischer Teil	11
Experimenteller Teil	
I. Indifferenz eines Phenylisocyanatblausäuregemisches	23—24
II. Cyanformanilid	24
Überführung in Monophenyloxamid	25
Addition von Schwefelwasserstoff	26
Spaltungen des Cyanformanilids	26
Einwirkung von Natriumacetessigester	28
III. Monoimidodiphenylparabansäure	29
Additionsversuche mit Schwefelwasserstoff	30
Spaltungen der Imidodiphenylparabansäure	30
Verhalten gegen Säuren	31
Umlagerung durch Alkoholat	33
Melanoximid und seine Umlagerung durch Alkoholat	34—35
Synthese der Monophenylparabansäure	35—36
Synthese der Phenylimidophenylparabansäure	36—37
IV. Einwirkung von Phenylisocyanat auf Cyanformanilid und Monoimidodiphenylparabansäure	37
Anhang:	
Einleitung	39
Theoretischer Teil	41
Experimenteller Teil	
α-Benzylzimmtsäure	45
β-Brombenzylhydrozimmtsäure	45—46
Diphenylpropen	46—47
Diphenylpropendibromid	47—48
Diphenylpropen aus dem Dibromid	48
Oxydation des Kohlenwasserstoffs	48—49
Kondensationsversuche mit Oxalester	49

Einleitung.

Die Blausäure gehört zu den tautomeren Verbindungen, d. h. sie zeigt eine chemische Doppelnatur und bildet zwei Reihen isomerer Derivate, während sie selbst nur in einer Form bekannt ist. Den durchaus verschiedenen Derivaten der Formel R . C : N (Cyaniden) und C : N . R (Isonitrilen) entspricht nur eine Wasserstoffverbindung, die Blausäure, die im Sinne beider möglichen Formen H . C : N und C : N . H zu reagieren vermag.

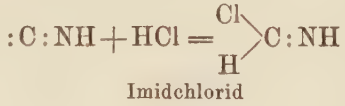
Beispiele für die Reaktion nach verschiedenen Formeln:

I.

$$H.C{\equiv}N + H_2O = H.CO.NH_2$$

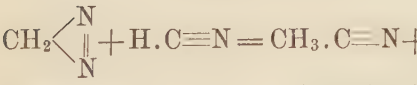
$$(H.CONH_2 + H_2O = H.COO.NH_4)$$

III.



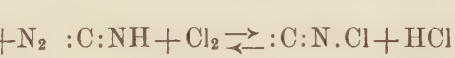
Imidchlorid

II.



Diazomethan — Acetonitril [1])

IV.



Aus ameisensaurem Ammon resp. Formamid bildet sich Blausäure unter Wasserabspaltung.

$$H.COONH_4 - 2H_2O = H.C:N$$

$$H.CO.NH_2 - H_2O = H.C:N$$

Aus einem Gemisch von Acetylen und Stickstoff entsteht beim Durchschlagen elektrischer Funken Cyanwasserstoff.

$$H.C{\equiv}C.H + N_2 = 2H.C{\equiv}N.$$

Chloroform mit Ammoniak unter Druck erhitzt liefert Blausäure.

$$H.C.(Cl_3) + NH_3 = H.C{\equiv}N + 3HCl.$$

1) v. Pechmann, B. 28, 857.

Man hat vielfach geglaubt, auf Grund von Reaktionen angeführter Art eine Entscheidung betreffs der Formel der freien Blausäure treffen zu können. So hat man die Reaktionen I und II und die angeführten Bildungsweisen zugunsten der Formel H.C:N, die Reaktionen III und IV zugunsten der Formel C:NH angeführt.[1])

Erst die eingehende Erforschung tautomerer Verbindungen hat dann zu der Überzeugung geführt, dafs in der freien Blausäure — ebenso wie bei tautomeren Verbindungen überhaupt — ein im Gleichgewicht befindliches Gemisch beider Formen vorliegt und dafs allen diesen Reaktionen keine Beweiskraft zukommt. Dies gilt speziell auch von der Reaktion mit Phenylcyanat, der man mit Goldschmidt und Meifsler[2]), die zuerst dieses Reagens zur Konstitutionsbestimmung tautomerer Verbindungen empfahlen, aus verschiedenen Gründen besonderen Wert beimafs. Goldschmidt und Meifsler leiteten den Wert der Phenylcyanatreaktion her aus der Annahme, dafs die Umlagerung tautomerer Verbindungen nur unter der Mitwirkung von Ionen elektrolytisch dissociierter Verbindungen erfolge, daher bei Phenylcyanat ausbleibe, und dafs das Phenylcyanat nur mit OH- resp. NH_2- (resp. NH-)haltigen Verbindungen unter Bildung von O- oder N-Carbaniliden reagieren könne. Diese Annahmen haben sich nicht aufrecht erhalten lassen. Man hat einerseits erkannt, dafs die Umlagerungen auch ohne Mitwirkung von Ionen möglich sind und anderseits festgestellt, dafs die Phenylcyanatreaktion nicht zu O- oder N-Carbaniliden führen mufs, sondern auch C-Carbanilide ergeben kann.[3]) Dabei ergab sich weiter das bemerkenswerte Resultat[4]), dafs die Bildung von C-Carbaniliden nur in Gegenwart von Alkali erfolgte, bei völligem Ausschlufs desselben aber unterblieb.

War nach diesen Erfahrungen auch von der Reaktion zwischen Phenylcyanat und Blausäure eine Entscheidung zwischen den beiden Formeln nicht zu erwarten, so bot ihr Studium immerhin ein gewisses Interesse, zumal die Phenylcyanatreaktion bei Anwendung auf andere Tautomere bemerkenswerte Resultate ergeben hat.

---

1) Vergl. Nef, A. 270, 268—335; A. 280, 291; A. 287, 265. — Chattaway, Proc. Chem. Soc. 18, 5—8 C. 1902, I, 525. — Wade, Proc. Chem. Soc. 18, 65—67 C. 1902, I, 1050.

2) B. 23, 253.

3) Dieckmann, B. 33, 2002.

4) Dieckmann, Hoppe, Stein, B. 37, 4630.

Theoretischer Teil.

Eine Reaktion zwischen Phenylcyanat und Blausäure schien zunächst in jeder der beiden Formen möglich; je nachdem sich die Blausäure als H . C ⋮ N oder C : NH addierte, war eine Verbindung C_6H_5 . NH . CO . CN (I) oder C : N . CO . NH . C_6H_5 (II) zu erwarten.

Der Versuch zeigte nun, dafs Phenylcyanat und Blausäure in völlig reiner Form bei Abwesenheit alkalischer Agentien bei gewöhnlicher Temperatur nicht miteinander reagieren. Schon die geringste Spur solcher Agentien jedoch genügte um Reaktion einzuleiten, als deren Produkt ein C-Carbanilid der Formel I resultierte, Cyanformanilid.

Findet die Bildung dieses Produktes ihre einfachste Erklärung durch Addition von H . C ⋮ N, so bleibt noch die Möglichkeit, dafs etwa primär entstandenes N-Carbanilid der Formel C_6H_5NH . CO . N : C sich umlagert in das C-Carbanilid der Formel C_6H_5NH . CO . C ⋮ N.

Ein unter den nötigen Kautelen hergestelltes und gegen Feuchtigkeit gut abgeschlossenes Gemisch der beiden Verbindungen kann man monatelang stehen lassen, ohne jemals die geringste Reaktion erkennen zu können. Es bleibt lediglich ein Gemisch beider Flüssigkeiten, deren Verhalten auch durch Säurezusatz nicht geändert wird. Bringt man jedoch die geringste Menge Alkali (Cyankalium, Soda, Natriumacetat) oder auch Pyridin [1]) oder Chinolin zu dem Gemische,

1) Claisen, B. 31, 1024. Bildung von Säurecyaniden aus Säurechlorid und Blausäure durch Pyridin. Ein Versuch auch bei dieser Reaktion Chinolin an Stelle von Pyridin anzuwenden ergab, dafs neben Benzoylcyanid und Dibenzoylcyanid in reichhaltiger Menge das kürzlich von Reissert, B. 38, 1610, durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Chinolin und Cyankalium erhaltene 1-Benzoyl-2-cyan-1,2-dihydrochinolin entstand.

so wird momentan eine stürmische, von starker Wärmeentwicklung begleitete Reaktion ausgelöst. Nur durch Mäfsigen durch gute Kühlung oder besser ein geeignetes Verdünnungsmittel läfst sich diese in der ersten Phase, der Bildung des Cyanformanilids, festhalten.

Es tritt also hier die gleiche Erscheinnng auf wie bei der Bildung von C-Carbaniliden mit 1,3-Dicarbonylverbindungen und Phenylcyanat, die sich, wie schon erwähnt, auch nur bei Gegenwart alkalischer Agentien vollzieht.[1])

Ähnliche Erscheinungen sind, wie sich bei der Durchsicht der Literatur zeigte, früher schon beobachtet worden. So hat A. Lapworth[2]) gezeigt, dafs bei der Addition von Blausäure an die Carbonylgruppe von Aldehyden oder Ketonen der Zusatz von Cyankalium eine wesentliche Beschleunigung der Reaktion bewirkt, oder dafs das Vorhandensein desselben Bedingung für den Eintritt der Reaktion überhaupt war. Er untersuchte dann näher die Geschwindigkeit der Blausäureaddition bei Gegenwart verschiedener Agentien, welche möglicherweise die Reaktion beschleunigen konnten. Er stellte fest, dafs Säuren die Reaktion verzögerten, während diese sich aufserordentlich schnell vollzog bei Gegenwart starker Basen oder beschleunigt wurde durch Salze schwacher Säuren. Aus diesen Beobachtungen schliefst er, dafs die Umwandlung durch die Cyanionen bewirkt wird. Nach der Ansicht von Lapworth ist die Bildung der Cyanhydrine aufzufassen als eine vorhergehende Komplexbildung der Cyanionen mit der Carbonylverbindung und nachfolgende Vereinigung der Komplexe mit den Wasserstoffionen. Lapworth deutet dann noch an, dafs seiner Meinung nach die Benzoinbildung in der gleichen Weise zu erklären sei, nämlich als eine Umwandlung durch Cyanionen.

Bredig und Stern[3]) haben die letztgenannte Reaktion quantitativ verfolgt und exakt bewiesen, dafs die Benzoinbildung als eine Cyanionenreaktion zu deuten ist.

Ganz analoge Verhältnisse beobachtete auch Knoevenagel[4]) bei seinen Arbeiten über die Addition von Blausäure an die Kohlenstoffdoppelbindung, in denen er zeigt, dafs an Stelle von Alkali tertiäre organische Basen verwendet werden können.

Die Beobachtung über den Einflufs von Alkali resp. alkalisch wirkenden Agentien auf die Reaktion zwischen Phenylcyanat und

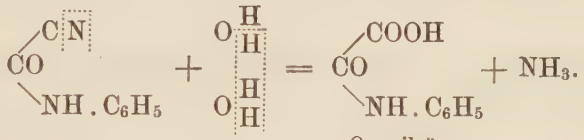
1) Dieckmann, Hoppe, Stein, loc. cit.; Dieckmann, B. 33, 2002.
2) J. Chem. Soc. 83, 999. Proc. Chem. Soc. 19, 184; 20, 54.
3) Z. f. Elektrochemie 10, 582 (1904).
4) B. 37, 4065.

Blausäure steht somit vollständig im Einklang mit den Resultaten der erwähnten Forscher. Auch diese Reaktion ist demgemäfs als Cyanionenreaktion zu deuten.

Das nach der Formel:

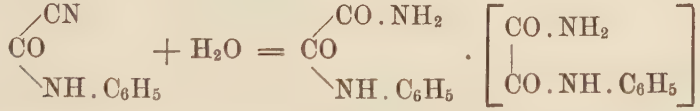
$$C_6H_5.N:C:O + H.C{\equiv}N = C_6H_5.NH.CO.CN$$

entstehende primäre Additionsprodukt erweist sich als C-Carbanilid (Cyanformanilid, Nitril der Oxanilsäure), was sich aus folgenden Reaktionen ergibt: Es läfst sich, wenn auch in schlechter Ausbeute, zu Oxanilsäure verseifen.



Oxanilsäure.

Glatter geht die Verseifung zu Monophenyloxamid mit Salzsäure in der Kälte oder durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart von Alkali[1]) nach folgender Formel:



Monophenyloxamid.

Durch Schwefelwasserstoff wird das Cyanformanilid quantitativ in Oxanilsäurethioamid übergeführt, das vor einiger Zeit von Reissert[2]) beschrieben wurde.

$$C_6H_5.NH.CO.CN + H_2S = C_6H_5.NH.CO.CS.NH_2.$$

Oxanilsäurethioamid.

Wie das analoge Cyanthioformanilid[3]) zeigt Cyanformanilid Säurecharakter und ist daher alkalilöslich. Seine Acidität ist jedoch geringer als die des Cyanthioformanilids, da es sich durch CO_2 gröfstenteils ausfällen und durch Äther aus der sodaalkalischen Lösung extrahieren läfst.

Wie andere Säurecyanide zeigt das Cyanformanilid ferner grofse Neigung zum Zerfall, was besonders beim Behandeln mit neutralen oder alkalischen Agentien zutage tritt. Daher rührt z. B. die schon

1) Vergl. Radziszewski, B. 18, 355.
2) Reissert, B. 37, 3715.
3) Reissert, B. 37, 3717.

erwähnte schlechte Ausbeute an Oxanilsäure bei der Verseifung. Der Zerfall erscheint dabei als eine Spaltung in die Komponenten Phenylcyanat und Blausäure, die auch durch Erhitzen über den Schmelzpunkt erreicht wird.

Spaltungen des Cyanformanilids.

Wasser und verdünnte Säuren spalten das Cyanformanilid in Diphenylharnstoff und Blausäure.

$$\begin{matrix} C_6H_5.NH.CO.CN \\ C_6H_5.NH.CO.CN \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} O = \begin{matrix} C_6H_5.NH \\ C_6H_5.NH \end{matrix} CO + 2HCN + CO_2.$$

In gleichem Sinne spalten verdünnte Alkalien; nebenher entsteht jedoch auch oxanilsaures Salz.

$$2C_6H_5.NH.CO.CN + H_2O = (C_6H_5NH)_2.CO + 2HCN + CO_2$$

oder

$$C_6H_5.NH.CO.CN + 2H_2O = \begin{matrix} COOH \\ CO \\ NH.C_6H_5 \end{matrix} + NH_3.$$

Oxanilsäure.

Methylalkoholisches Kali und Alkoholat liefern mit Cyanformanilid Phenylcarbaminsäureester und Blausäure, neben Oxanilsäure, deren Bildung übrigens bei der Einwirkung von methylalkoholischem Kali überwiegt.

Schon durch Kochen mit Alkohol wird das Carbanilid allmählich gespalten unter Bildung von Phenylcarbaminsäureester und Entweichen von Blausäure.

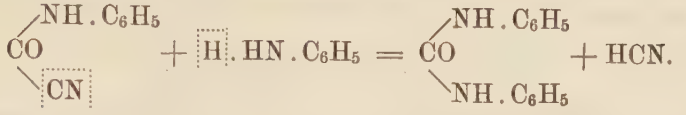
$$\begin{matrix} NH.C_6H_5 \\ CO \\ CN \end{matrix} + HO.C_2H_5 = \begin{matrix} NH.C_6H_5 \\ CO \\ O.C_2H_5 \end{matrix} + HCN.$$

Ammoniak führt das Cyanformanilid, das zunächst in Lösung geht, langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Kochen, glatt in Monophenylharnstoff über.

$$\begin{matrix} NH.C_6H_5 \\ CO \\ CN \end{matrix} + H.NH_2 = \begin{matrix} NH.C_6H_5 \\ CO \\ NH_2 \end{matrix} + HCN.$$

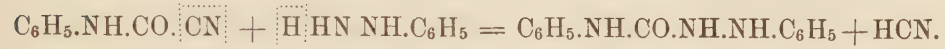
Monophenylharnstoff.

Durch Behandeln mit Anilin tritt Spaltung in Diphenylharnstoff und Blausäure ein.



Diphenylharnstoff.

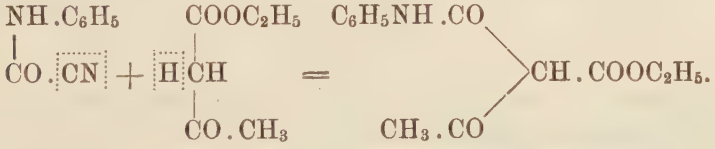
Phenylhydrazin und Cyanformanilid liefern Diphenylsemicarbazid unter Freiwerden von Blausäure.



Das Cyanformanilid verhält sich also in all den erwähnten, unter Spaltung verlaufenden Reaktionen wie ein Phenylisocyanat-Blausäuregemisch.

Einwirkung von Natriumacetessigester auf Cyanformanilid.

Auch gegen Natriumacetessigester verhält sich Cyanformanilid wie ein Gemisch von Blausäure und Phenylisocyanat und reagiert unter Bildung von C-Carbanilidoacetessigester (Acetylmalonanilidsäureester) in Form des Natriumsalzes.



Acetylmalonanilidsäureester.

Diese Verbindung erwies sich als identisch mit der schon von Michael[1]) aus Natriumacetessigester und Phenylisocyanat und später von Dieckmann[2]) aus freiem Acetessigester und Phenylisocyanat erhaltenen Verbindung.

Monoimidodiphenylparabansäure (Diphenylallophansäurecyanid).

Läfst man Phenylisocyanat und Blausäure in unverdünntem Zustand unter Zusatz einer Spur Alkali aufeinander einwirken, so führt die äufserst heftige, unter starker Selbsterwärmung verlaufende Re-

---

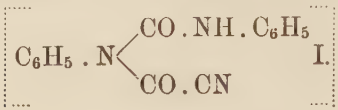
1) B. 29, 1794.
2) B. 33, 2002.

Vergl. auch Behrend, B. 33, 623; A. 314, 210.

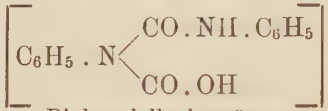
aktion zu einem Körper, an dessen Bildung sich 2 Mol. Phenylcyanat und 1 Mol. Blausäure beteiligen. Hiernach läfst sich analog der Formel des Cyanformanilids folgende Konstitutionsformel für diese Verbindung aufstellen:

$$C_6H_5 . NH . CO . N . (C_6H_5) . CO . CN.$$

So wäre der Körper als Cyanid der Diphenylallophansäure anzusehen. Etwas anders geschrieben:

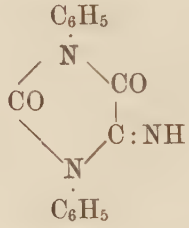


I.



Diphenylallophansäure.

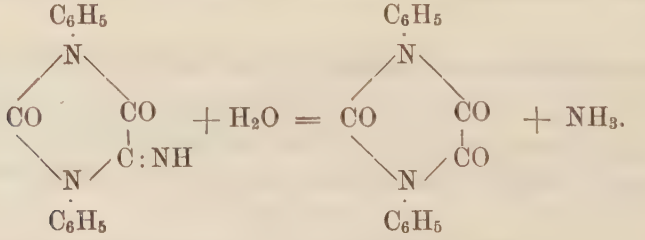
Das Verhalten des Körpers gegen Alkali, Anilin, Phenylhydrazin, was weiter unten erörtert wird, würde diese Formel ganz gut erklären. Der aufserordentlich leichte Übergang in Diphenylparabansäure jedoch, der schon durch verdünnte Essigsäure bewirkt wird, spricht zugunsten der Imidformel:



II.

Hiernach ist der Körper eine Imidodiphenylparabansäure, die als cycl. Phenylamidin aufgefafst werden kann. Eine Stütze findet diese Auffassung in dem analogen Übergang sowohl von Amidinen in Säureamide als auch von Diphenylguanidindicyanid in Melanoximid [1]) durch Wasseraufnahme, die man auch beim Diphenylguanidindicyanid schon durch verdünnte Essigsäure bewirken kann. Aus der Formulierung der Reaktionen ist das leicht zu ersehen.

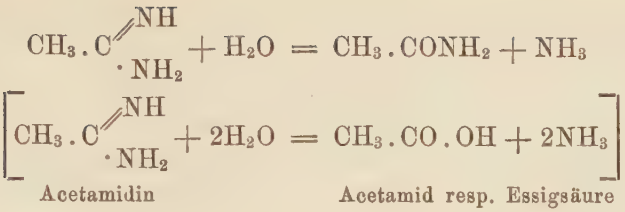
1.



Monoimidodiphenylparabansäure. Diphenylparabansäure.

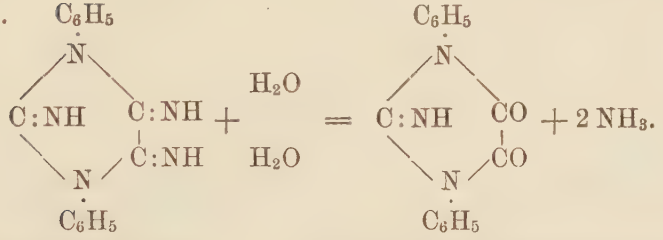
1) Hofmann, A. 74. 1 u. 3.

2.



Acetamidin — Acetamid resp. Essigsäure

3.

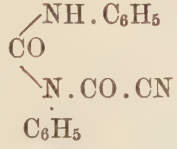


Diphenylguanidindicyanid — Melanoximid (Oxalyldiphenylguanidin)[1])

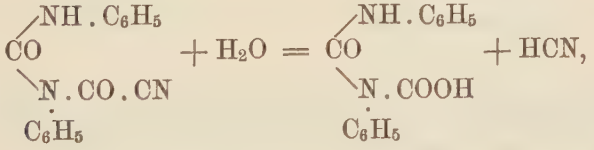
Zugunsten der Imidformel spricht auch das Versagen aller Versuche Schwefelwasserstoff anzulagern.

Die Imidodiphenylparabansäure zeigt schwachsaure Eigenschaften. Sie löst sich in verdünnter Alkalilauge auf und wird durch Säuren, schon durch Kohlensäure wieder ausgefällt.

Die Einwirkung von alkalischen Reagentien führt nicht, wie nach Formel I



zu erwarten, zu Derivaten der Allophansäure, z. B.



sondern vorwiegend unter Spaltung der Kohlenstoff-Stickstoffkette zu den gleichen Produkten, die auch aus Cyanformanilid entstehen.

Wäfsrige Laugen und Sodalösung spalten also in Diphenylharnstoff und Blausäure.

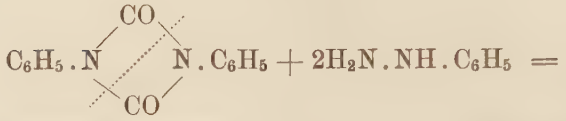
---

1) Hofmann, loc. cit.

Methylalkoholisches Kali (nicht aber Alkoholat) läfst Phenylcarbaminsäureester und Oxanilsäure entstehen.

Anilin und Phenylhydrazin führen wie früher zur Bildung von Diphenylharnstoff resp. Diphenylsemicarbazid.

Der Körper konnte identifiziert werden mit Diphenylsemicarbazid, das durch Behandeln von Diphenyl-di-isocyanat mit Phenylhydrazin erhalten worden war.[1])



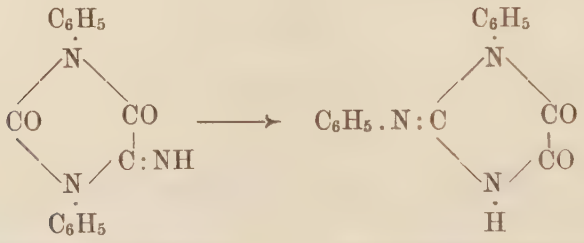
Diphenyl-di-isocyanat

$2C_6H_5.NH.CO.NH.NH.C_6H_5.$

Diphenylsemicarbazid

Umlagerung durch Natrium-Alkoholat.

Monoimidodiphenylparabansäure erleidet durch Natrium-Alkoholat eine merkwürdige Umlagerung, als deren Endprodukt Phenylimidomonophenylparabansäure resultiert.



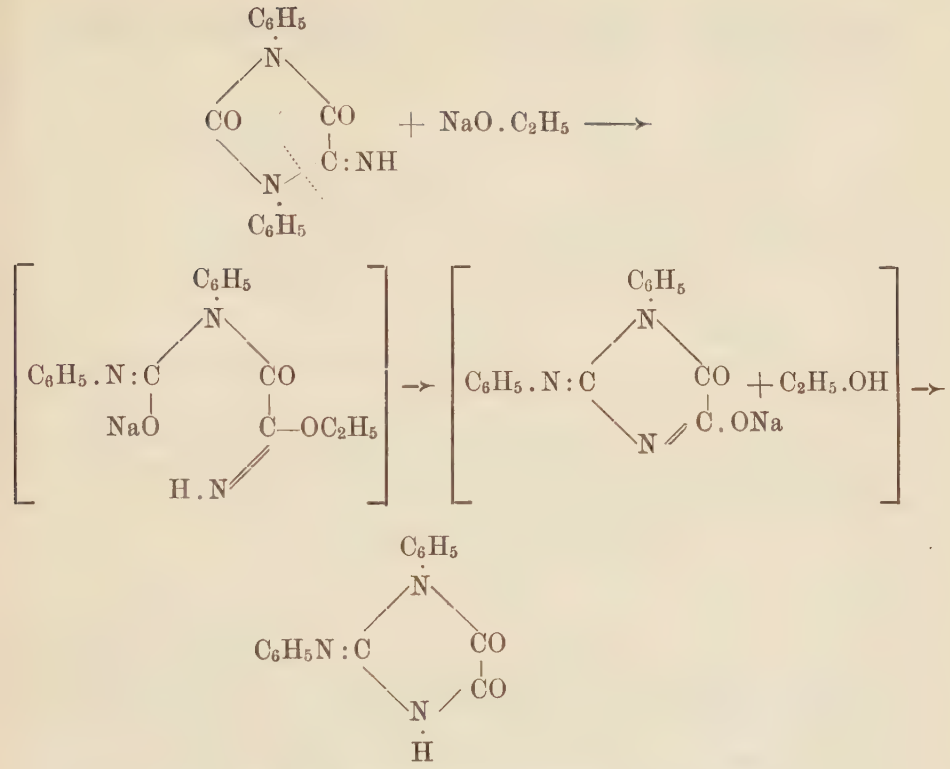
Imidodiphenylparabansäure

Phenylimidomonophenylparabansäure

Diese Reaktion ist vermutlich als Aufspaltung des Ringes zwischen C : NH und N . C_6H_5, Umlagerung und Wiederschliefsung unter Beteiligung des Imidstickstoffs am Ringschlufs aufzufassen und demnach folgendermafsen zu formulieren:

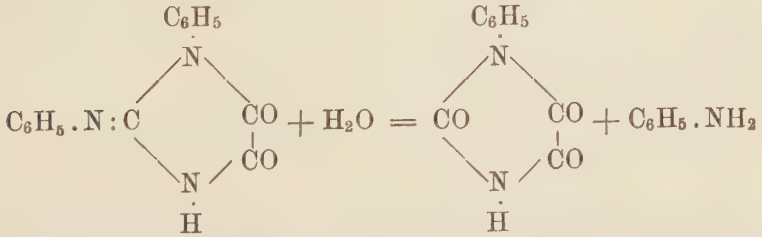
---

1) Busch, B. 36, 1369. Kühn, B. 17, 2884. Goldschmidt, B. 21, 2464. Diphenyl-di-isocyanat entsteht nach Snape (J. Chem. Soc. 49, 254) durch kurzes Kochen von Phenylcyanat mit Pyridin.



Phenylimidomonophenylparabansäure

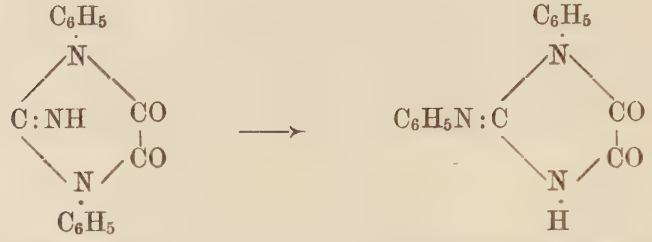
Die Konstitution des Umlagerungsproduktes ergibt sich daraus, dafs Salzsäure diese Verbindung unter Abspaltung von Anilin leicht in Monophenylparabansäure überführt.



Phenylimidophenylbarabansäure — Monophenylparabansäure

Zu dem gleichen Produkt — Phenylimidomonophenylparabansäure — führte auch die Einwirkung von Alkoholat auf Melanoximid. Auch hier tritt eine Umlagerung ein, die sich durch die Annahme

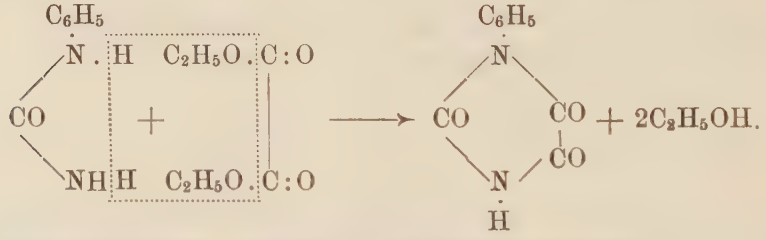
einer Ringspaltung, Umlagerung und nachherigen Wiederschliefsung erklären läfst.



Melanoximid — Phenylimidomonophenylparabansäure

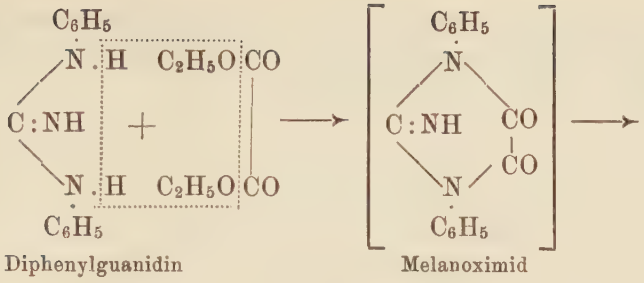
In gleicher Weise bildet der glatte Übergang des gebildeten Produktes in Monophenylparabansäure mit Hilfe von Salzsäure unter Abspaltung von Anilin einen Beweis für die Konstitution.

Zur weiteren Identifizierung dieser Körper und zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus habe ich die Synthese der Monophenylparabansäure durch Kondensation von Oxalester mit Monophenylharnstoff ausgeführt und gefunden, dafs die Kondensation unter dem Einflufs von Alkoholat in glatter Reaktion Monophenylparabansäure liefert:

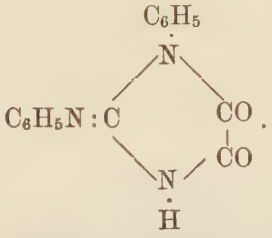


Monophenylharnstoff — Oxalester — Monophenylparabansäure

Diese Reaktion läfst sich in gleicher Weise auf Diphenylguanidin übertragen und führt hier zur Phenylimidophenylparabansäure. Man kann diese Reaktion einmal derart erklären, dafs man eine intermediäre Bildung von Melanoximid annähme, das sich, wie schon erwähnt, unter dem Einflusse von Alkoholat sofort in Phenylimidophenylparabansäure umlagert.

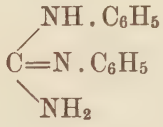


Diphenylguanidin Melanoximid

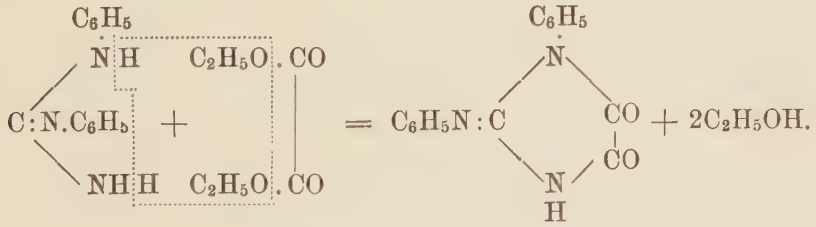


Phenylimidomonophenylparabansäure

Andererseits läfst sich annehmen, dafs das Diphenylguanidin nach der Formel



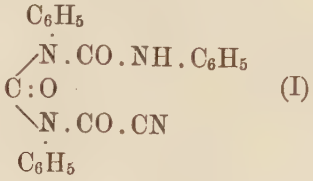
reagiert, woraus die Reaktion sich als eine einfache Addition von Oxalester an Diphenylguanidin unter Austritt von 2 Mol. Alkohol erklärt.



Einwirkung von Phenylisocyanat auf Cyanformanilid und Imidodiphenylparabansäure.

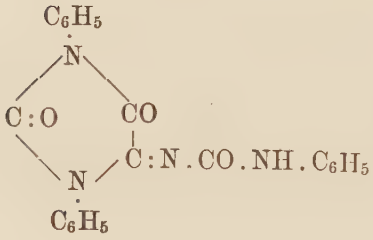
Durch längere Einwirkung von Phenylcyanat auf Cyanformanilid und Imidodiphenylparabansäure bei höherer Temperatur werden diese in Verbindungen übergeführt, die untereinander identisch sind. Auf

Grund der Analyse ist der Körper als ein aus 3 Mol. Phenylisocyanat und 1 Mol. Blausäure bestehendes Additionsprodukt anzusehen, das vermutlich einer der beiden Formeln



(I)

oder



(II)

entspricht.

Experimenteller Teil.

Indifferenz eines Phenylisocyanat-Blausäure-Gemisches.

In einem durch konz. Salzsäure sorgfältig von Alkali befreiten und gut getrockneten Präparatenglas (Kaliglas) wurde frisch destillierte, wasserfreie Blausäure [1]) (0,3g) mit etwas weniger als der berechneten Menge Phenylisocyanat (1 g) versetzt und gut verschlossen. Die Flüssigkeiten mischen sich, ohne dafs man die geringste Reaktion bemerken kann. Auch nach monatelangem Stehen ist das Gemisch noch flüssig. Zum Beweis dafür, dafs sich auch nicht die geringste Menge Cyanformanilid gebildet hatte, wurde folgendermafsen verfahren. Das Gemisch, das stark nach Blausäure und Phenylisocyanat roch, wurde mit absolutem Alkohol versetzt und nach Verschwinden des Cyanatgeruches mit Wasser gefällt. Es schied sich ein bald zu Kristallen erstarrendes Öl ab, das sich als Phenylcarbaminsäureester erwies. Durch Lösen in Methylalkohol und langsames Verdunsten desselben wurde dieser in Kristallen vom Smp. 52° erhalten. Mit Hilfe der Berliner-Blau-Reaktion konnte vor dem Umkristallisieren nicht eine Spur von Cyan darin nachgewiesen werden.

Auch ein Zusatz von Salzsäure ändert das Verhalten des Gemisches von Phenylisocyanat und Blausäure in keiner Weise.

Setzt man dem Gemisch jedoch ein Körnchen Cyankalium (Soda, Natriumacetat) oder einen Tropfen Pyridin oder auch Chinolin[2]) zu,

1) Die wasserfreie Blausäure stellte ich nach den Angaben von Rosc. Schorl, Lehrbuch Bd. I, aus Blutlaugensalz und verd. Schwefelsäure her. Die Blausäure wurde über einigen Körnchen Chlorcalcium im Dunkeln aufbewahrt und hielt sich so recht gut.

2) Während hier das Chinolin die gleiche Wirkung wie das Pyridin ausübt, verhielt es sich ganz anders bei dem Versuch, es statt dessen als Salzsäure abspal-

so tritt momentan eine stürmische Reaktion ein. Schon die geringen Mengen Alkali, die die Blausäure durch das Stehen über Chlorcalcium aufgenommen hatte, genügten um die Reaktion einzuleiten und langsam bis zur Bildung des Cyanformanilids zu führen. Ein Zusatz von etwas Salzsäure zu dieser Blausäure verhindert das Eintreten der Reaktion vollkommen. Verwendet man z. B. wie oben angegeben, 1 g Phenylisocyanat zu den Versuchen, so wird schon durch ein Körnchen KCN eine solch heftige Reaktion eingeleitet, dafs man diese nur durch Anwendung von Benzol als Verdünnungsmittel in der ersten Phase, der Bildung des Cyanformanilids festhalten kann.

Cyanformanilid.

$C_6H_5.NH.CO.CN.$

Zur Darstellung verfährt man zweckmäfsig in folgender Weise: Ein Gemisch von Phenylcyanat (1 g) und wasserfreier Blausäure (0,3 g) wird in einem gut getrockneten Präparatenglas oder kleinen Erlenmeyer mit dem mehrfachen Volumen über Natrium getrockneten Benzols verdünnt und mit einigen Tropfen Pyridin versetzt. Nach mehrstündigem Stehen in gut verschlossenem Gefäfs im Exsikkator[1]) ist das Reaktionsgemisch zu einem Brei von weifsen Blättchen erstarrt. Nach etwa 24 Stunden saugt man ab, wäscht mit Benzol und erhält so das Cyanformanilid fast analysenrein. Aus Benzol umkristallisiert bildet es glänzende, weifse Blättchen, die bei 120° unscharf und unter Zersetzung in Phenylisocyanat und Blausäure schmelzen.

---

tendes Mittel bei der Darstellung des Benzoylcyanids aus Benzoylchlorid und Blausäure anzuwenden. (Vergl. Caisen B. 31, 1024). Es entstand bei diesem Versuch neben Benzoylcyanid das schon von Reissert (B. 38, 1610) beschriebene 1-Benzoyl-2-cyan.1,2dihydrochinolin. Der Körper war identisch mit dem nach Reisserts Vorschrift aus Benzoylchlorid, Chinolin und wäfsriger KCN-Lösung dargestellten Körper und wurde ebenso wie der so dargestellte anfangs von niedrigerem Smp. erhalten. Er enthielt eine schwer abzutrennende Beimengung, die nur durch wiederholtes Umkristallisieren entfernt werden konnte, wonach der richtige Smp. gefunden wurde. Weifse Nadeln Smp. 154—55°.

$C_{17}H_{22}ON_2$.

0,1556 g gaben 16,0 ccm N (16°; 720 mm)

0,1566 g gaben 0,4522 g C_2O und 0,0684 g H_2O

Ber.		Gef.	
N	10,79%	N	11,37%
C	78,41%	C	78,75%
H	4,65%	H	4,85%

1) Bei all diesen Reaktionen ist Feuchtigkeit peinlichst auszuschliefsen. Es bildet sich sonst stets Diphenylharnstoff.

$C_8H_6ON_2$.

0,1646 g gaben 0,3981 g CO_2 und 0,0653 g H_2O.

0,1248 g gaben 22,0 ccm N (722 mm; 19°).

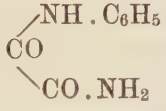
Ber.		Gef.	
C	65,75 %	C	65,96 %
H	4,11 %	H	4,39 %
N	19,18 %	N	19,23 %

Eine Molekulargewichtsbestimmung ergab M 141 (Ber. 146). Lösungsmittel war Eisessig (21,7 g). 0,1596 g Substanz gaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,201°, womit sich obige Zahl für M berechnet.

Cyanformanilid löst sich äufserst leicht in Alkohol, Äther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, etwas schwerer in Benzol und Eisessig. Es ist schwer löslich in Ligroin, kaum löslich in Wasser. Aus der Lösung in Alkohol oder Eisessig wird das Cyanformanilid durch Wasser fast unverändert wieder abgeschieden und kann so in schönen, federartig angeordneten, breiten Nadeln erhalten werden.

Die Lösung in konz. Schwefelsäure wird auf Zusatz von etwas Bichromat violettrot gefärbt, ähnlich wie bei Oxaminsäure und Oxaminsäureester.

Überführung des Cyanformanilids in Monophenyloxamid.



1. Man löst Cyanformanilid in Eisessig und läfst auf die mit Eis gut gekühlte Lösung überschüssige Eisessig-Salzsäure einwirken. Durch Verdünnen mit Wasser fällt das Phenyloxamid aus, das nach dem Umkristallisieren aus heifsem Wasser oder verdünntem Alkohol glänzend weifse Blättchen bildet, die bei 224° schmelzen.

2. Das Cyanformanilid wird in Soda gelöst und etwas mehr als die berechnete Menge (2 Mol.) Wasserstoffsuperoxyd (ca. 3proc.)[1]), das vorher mit etwas Sodalösung versetzt wurde, zugegeben. Das Gemisch erwärmt sich in kurzer Zeit auf ca. 30—40° und es scheidet sich ein gelblicher Niederschlag von Phenyloxamid ab. Nach dem Umkristallisieren aus Wasser oder verdünntem Alkohol etwas gelblich gefärbte Blättchen. Smp. 224°.

1) Radziszewski, B. 18, 355.

$C_8H_8O_2N_2$.

0,1048 g gaben 16,2 ccm N (16°; 719 mm).

Ber.	Gef.
N 17,07 %	N 17,03 %

Addition von Schwefelwasserstoff an Cyanformanilid.

$$\begin{matrix} NH.C_6H_5 \\ | \\ CO.CS.NH_2 \end{matrix}.$$

In eine alkoholische Lösung von Cyanformanilid leitet man einen Tag lang durch absol. Alkohol von Wasser befreites Schwefelwasserstoffgas ein und läfst über Nacht unter dem Druck des Apparates stehen. Die Lösung färbt sich nach einiger Zeit intensiv gelb und scheidet dann allmählich nach längerem Einleiten des Schwefelwasserstoffgases (in der Regel erst nach ca. 6 Stunden) lange, strohgelbe Nadeln ab. Diese lassen sich aus Alkohol umkristallisieren und schmelzen dann bei 176°. Es entsteht so aus Cyanformanilid quantitativ Oxanilsäurethioamid, welches alle Eigenschaften des von Reissert[1]) beschriebenen Körpers zeigt. So geht es z. B. mit Lauge verrieben mit schwach gelber Farbe in Lösung, während es beim Erhitzen mit Lauge Ammoniak abspaltet unter Bildung von Na_2S und oxanilsaurem Salz. Oxanilsäure liefs sich nachweisen einmal durch ihr Ba-Salz (zum Unterschied von Oxalsäure), das durch Chlorbaryum aus den Lösungen der Säure ausgefällt wird, und andererseits durch ihren Smp., der nach dem Umkristallisieren aus heifsem Wasser bei 148° gefunden wurde. Die Angaben in der Literatur[2]) schwanken zwischen 148—150°. Mit konz. Schwefelsäure und Kaliumbichromat erhielt ich die charakteristische blauviolette Färbung.

$C_8H_8ON_2S$.

0,1677 g gaben 0,2187 g Ba SO_4.

Ber.	Gef.
S 17,78 %	S 17,91 %

Spaltungen des Cyanformanilids.

1. Durch Wasser.

Läfst man Wasser oder ein wasserhaltiges Lösungsmittel längere Zeit auf Cyanformanilid einwirken, so erfolgt langsamer Übergang in

1) Reissert, B. 37, 3717.

2) Klinger, A. 184, 265. — v. Pechmann, B. 30, 2794.

Diphenylharnstoff unter Entbindung von Blausäure. Letztere läfst sich im Filtrat leicht nachweisen mit Hilfe von Silbernitrat als Cyansilber oder auch durch die Berliner-Blau-Reaktion.

Der Diphenylharnstoff ist leicht zu erkennen an seiner Schwerlöslichkeit in Alkohol und seinem Smp. 235°. Durch Wärmezufuhr läfst sich die Reaktion beschleunigen, geht aber immerhin noch langsam vor sich, da das Cyanformanilid aus seiner Lösung in heifser 50proz. Essigsäure fast unverändert wiedergewonnen wird.

2. Durch Alkohol.

Cyanformanilid wurde mit überschüssigem Alkohol versetzt und einige Stunden unter Rückflufs gekocht. Die Substanz war danach zum Teil noch unverändert. Erst nach 12stündigem Kochen war die Spaltung vollständig. Nach dem Abdestillieren des Alkohols hinterblieb ein bald zu Kristallen erstarrendes Öl, Phenylcarbaminsäureester. Aus Methylalkohol Smp. 52°. Im alkoholischen Destillat wurde die Blausäure durch die Berliner-Blau-Reaktion nachgewiesen.

3. Durch Alkali.

a) Wäfsrige Lauge und Sodalösung.

In verdünnter wäfsriger Alkalilauge und Sodalösung löst sich das Cyanformanilid auf und wird durch Ansäuern der frisch bereiteten Lösungen fast unverändert wieder abgeschieden, was man schon durch Einleiten von Kohlendioxyd in die alkalische Lösung bewirken kann. Nach längerem Stehen jedoch oder schneller beim Erwärmen scheidet sich aus der alkalischen Lösung Diphenylharnstoff ab, in Lösung befindet sich Cyanalkali und etwas oxanilsaures Salz. Nachweis wie vorher.

b) Methylalkoholisches Kali und Alkoholat.

Durch diese beiden Reagentien wird das Cyanformanilid in analoger Weise gespalten. Nur entsteht an Stelle des Diphenylharnstoffes Phenylcarbaminsäureester, leicht an seinem niederen Smp. (52°) zu erkennen. Blausäurenachweis wie oben. Bei der Behandlung mit alkoholischem Kali überwiegt die Bildung der Oxanilsäure. Nachweis wie oben.

c) Wäfsriges Ammoniak.

Versetzt man die Substanz mit wäfsrigem Ammoniak, so tritt zunächst Lösung ein und nach ganz kurzer Zeit scheidet sich Monophenylharnstoff in Form eines farblosen Niederschlages aus. Aus Alkohol umkristallisiert weifse Nadeln, Smp. 147°. Eine Mischprobe mit einem reinem Präparat zeigte keine Erniedrigung des Smp.

$C_7H_8ON_2$.

0,0753 g gaben 14,0 ccm N (13°; 717 mm)

Ber.	Gef.
N 20,59 %	N 20,71 %

4. Durch Anilin.

Läfst man Cyanformanilid in absol. alkoholischer Lösung mit Anilin in geringem Überschufs bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so geht es allmählich in Diphenylharnstoff über unter Freiwerden von Blausäure. Durch Erwärmen kann man die Reaktion beschleunigen. Nachweis wie oben.

5. Durch Phenylhydrazin.

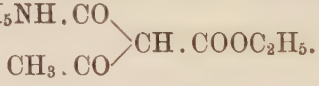
Cyanformanilid wurde in absol. Alkohol gelöst und etwas mehr als die berechnete Menge Phenylhydrazin zugegeben. Nach längerem Stehen (ca. 24 Stunden) hatten sich weifse Kristallblättchen abgeschieden, die aus Alkohol umkristallisiert den Smp. 176° zeigten. Diphenylsemicarbazid. Im Filtrat wurde Blausäure nachgewiesen (Berliner Blau).

$C_{13}H_{13}ON_3$.

0,2434 g gaben 42,0 ccm N (721 mm; 21°)

Ber.	Gef.
N 18,50 %	N 18,61 %

Einwirkung von Cyanformanilid auf Natriumacetessigester.



Zu einer kalten alkoholischen Lösung von Natriumacetessigester (2 Mol.) wurde Cyanformanilid auf einmal zugegeben. Nach kurzer Zeit war die Flüssigkeit von einem dichten Kristallbrei erfüllt. Die Na-verbindung des Acetylmalonanilidsäureesters[1]), woraus durch Schwefelsäure das C-Carbanilid selbst erhalten wurde, das aus Alkohol in glänzenden Tafeln vom Smp. 57° kristallisiert.

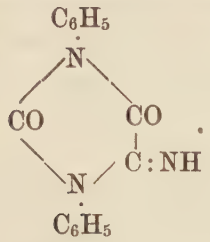
$C_{13}H_{15}O_4N$

0,1468 g gaben 7,6 ccm N (16° 721 mm)

Ber.	Gef.
N 5,62 %	N 5,72 %

1) Michael, B. 29, 1794. J. pr. Ch. 35, 451. Dieckmann, B. 33, 2002.

Monoimidodiphenylparabansäure.



Wie schon erwähnt, führt die durch Zusatz von etwas KCN zu dem Phenylisocyanat-Blausäuregemisch entstehende heftige Reaktion ohne Anwendung eines geeigneten Verdünnungsmittels stets weiter als zur Bildung des Cyanformanilids. Es hinterbleibt eine glasige, dunkelbraun gefärbte Masse, die durch Anreiben mit Alkohol leicht kristallinisch wird und sich daraus auch umkristallisieren läfst. Monoimidodiphenylparabansäure. Um Verluste zu vermeiden, die durch Überschäumen leicht entstehen, und um die Reaktion leiten zu können, verfährt man am besten folgendermafsen.

In einem gut getrockneten Präparatenglas wird Phenylisocyanat (1 Mol.) mit ungefähr dem halben Volumen trocknen Xylols vermischt und dann wasserfreie Blausäure (1 Mol. und ein geringer Überschufs) zugegeben, z. B.

(2 g Phenylisocyanat — 0,5 g Blausäure).

Fügt man dann wenig KCN zu, so tritt je nach der Menge des vorhandenen Xylols die Reaktion schon bei gewöhnlicher Temperatur oder erst beim Erwärmen ein. Man führt beidemale die Reaktion durch Erwärmen über der kleinen Flamme eines Sparbrenners zu Ende. Die zurückbleibende, braune, ölige Masse erstarrt gewöhnlich schon beim Erkalten zu einem Kristallbrei, was sich überdies leicht durch Anreiben mit Alkohol oder Äther erreichen läfst. Durch Umkristallisieren aus absolutem Alkohol erhält man die Imidodiphenylparabansäure in Form von fast farblosen schönen Nadeln. Smp. 137°.

$C_{15}H_{11}O_2N_3$.

0,2434 g gaben 35,2 ccm N (715 mm; 20°)
0,1546 g gaben 21,9 ccm N (715,5 mm; 13°)
0,1382 g gaben 0,3427 g CO_2 und 0,0597 g H_2O.

Ber.		Gef.	
C	67,89 %	C	67,63 %
H	4,15 %	H	4,80 %
N	15,87 %	N	15,86 %; 15,79 %

Der Körper ist fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff, leicht löslich in Eisessig. Er löst sich in ungefähr der 15fachen Menge heifsen Alkohols und kristallisiert beim Erkalten auch nach mehrstündigem Kochen unverändert wieder aus. Auch durch Kochen mit Wasser wird er kaum angegriffen.

Additionsversuche mit Schwefelwasserstoff.

Versuche an Monoimidodiphenylparabansäure Schwefelwasserstoff anzulagern analog dem Cyanformanilid, waren erfolglos. Sie wurden auf folgende Arten ausgeführt.

1. Mit Schwefelwasserstoffgas.

Die Substanz wurde in heifsem Alkohol gelöst und unter Erwärmen durch Alkohol getrocknetes Schwefelwasserstoffgas eingeleitet. Trotz längeren Einleitens war keine Veränderung der Substanz festzustellen. Wieder isoliert und umkristallisiert zeigte der Körper den unveränderten Smp. 137 °.

2. Mit gelbem Schwefelammon.[1])

Zu einer heifsen alkoholischen Lösung der Substanz wurde überschüssige gelbe Schwefelammonlösung zugegeben und längere Zeit stehen gelassen. Der sich abscheidende Körper erwies sich als unveränderte Imidodiphenylparabansäure. Smp. 137 °.

Spaltungen der Imidodiphenylparabansäure.

Verdünnte Alkalilauge, nicht aber Alkalicarbonatlösung löst diese Verbindung klar auf. Aus dieser Lösung kann man sie durch Säuren, auch Kohlensäure, wieder ausfällen. Nach längerem Stehen jedoch, schneller beim Erwärmen, scheidet sich Diphenylharnstoff ab, während in Lösung oxanilsaures Salz und Cyanalkali ist. Nachweis wie früher.

Methylalkoholisches Kali (nicht aber Alkoholat) liefert wie beim Cyanformanilid Phenylcarbaminsäureester (Oxanilsäure) und Blausäure.

Auch Anilin und Phenylhydrazin führen zu denselben Spaltungsprodukten, wie bei dem primären Additionsprodukt. Es entstehen Blausäure und Diphenylharnstoff resp. Diphenylsemicarbazid (Smp. 176 °).

Der Schmelzpunkt des letztgenannten Körpers stimmte mit dem von Busch[2]) angegebenen überein. Da andere Autoren[3]) denselben

1) C. 1900, II, 928.

2) Busch, J. pr. Ch. 67, 263 Anm. B. 36, 1369.

3) Kühn, B. 17, 2884. Goldtschmid, B. 21, 2464.

jedoch zu 170° resp. 172—73° angeben, stellte ich ein Vergleichspräparat dar.

Diphenylsemicarbazid.

Diphenyl-di-isocyanat[1]) wurde mit absolutem Alkohol versetzt und Phenylhydrazin (2 Mol.) zugegeben. Das Gemisch wurde einige Zeit im Wasserbad unter Rückfluſs erwärmt. Nach dem Erkalten der Lösung schied sich dann das Diphenylsemicarbazid in Form von schönen Blättchen ab. Smp. 176°. Bei einer Mischprobe mit dem aus Cyanformanilid erhaltenen Körper blieb der Schmelzpunkt unverändert.

Verhalten der Imidodiphenylparabansäure gegen Säuren.

1. Salzsäure.

Die Substanz wurde in einem weiten Wägeröhrchen mit eingeschliffenem Stopfen mit ca. der 10fachen Menge reiner Salzsäure übergossen, wobei zunächst eine fast klare, gelbliche Lösung entstand. Das Gläschen wurde gut verschlossen. In kurzer Zeit begann eine Kristallabscheidung, die bald die ganze Flüssigkeit zu einem Kristallbrei erstarren lieſs. Nach dem Stehen über Nacht wurde mit etwas Wasser verdünnt, filtriert, gewaschen und getrocknet. Die erhaltene Verbindung lieſs sich aus Alkohol umkristallisieren und schmolz dann bei 204°. Diphenylparabansäure. Der nach dem Eindampfen des salzsauren Filtrates hinterbleibende Rückstand erwies sich als Chlorammon. Es konnte weder Anilin noch Oxalsäure nachgewiesen werden.

$C_{15}H_{10}O_3N_2$.

0,1385 g gaben 0,3432 g CO_2 und 0,0493 g H_2O.

Ber.		Gef.	
C	67,66 %	C	67,58 %
H	3,76 %	H	3,95 %

2. Verdünnte Salzsäure.

Eine Probe der Substanz wurde mit verdünnter Salzsäure (ca. 8proc.) verrieben und in verschlossenem Gefäſs über Nacht stehen gelassen. Zuerst fast klare Lösung, dann Abscheidung eines Kristallbreies. Diphenylparabansäure. Aus Alkohol. Smp. 204°.

3. Eisessig.

a) Kurze Einwirkung.

Die Substanz wurde in Eisessig gelöst bei gewöhnlicher Temperatur und sogleich wieder mit Wasser ausgefällt. Unverändert. Smp. 137°.

---

1) Snape, J. Chem. Soc. 49, 254. — Diphenyl-di-isocyanat entsteht leicht durch Kochen von Phenylisocyanat mit etwas Pyridin. Weiſse Nadeln. Smp. 175°.

b) Längere Einwirkung (ca. 12 Stunden).

Eine Lösung der Substanz in Eisessig wurde gut verschlossen über Nacht stehen gelassen. Durch Ausfällen mit Wasser und Umkristallisieren aus Alkohol wurde reine Diphenylparabansäure erhalten. Smp. 204°.

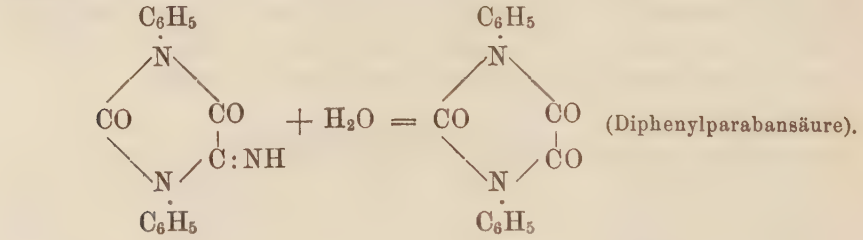
4. Verdünnte Essigsäure (in der Wärme).

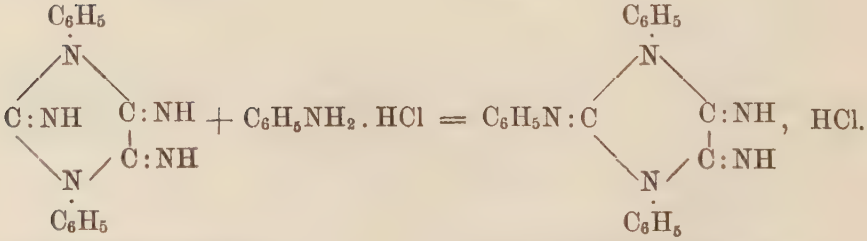
Die Substanz wurde mit überschüssiger verdünnter Essigsäure ca. 2 Stunden gekocht und dann noch über Nacht stehen gelassen. Der ausgeschiedene weifse Niederschlag war Diphenylparabansäure. Smp. 204°.

Einwirkung von salzsaurem Anilin auf Imidodiphenylparabansäure.

Zu der heifsen Lösung der Substanz in absolutem Alkohol wurde eine Lösung von salzsaurem Anilin gegeben und noch eine Zeitlang erwärmt. Der beim Erkalten der Lösung sich ausscheidende Niederschlag war Diphenylparabansäure. Smp. 204°.

Während in diesem Falle lediglich die NH-Gruppe durch O ersetzt wird, tritt bei dem Diphenylguanidindicyanid eine Phenylgruppe in das Molekül ein. Es bildet sich bei der gleichen Behandlung salzsaures Dicyantriphenylguanidin[1]); die Imidogruppen bleiben also intakt.





Diphenylguanidindicyanid — salzs. Dicyantriphenylguanidin.

Da die Löslichkeitsverhältnisse der bei den vorhergehenden Versuchen erhaltenen Diphenylparabansäure teilweise mit den Literatur-

1) Landgrebe, B. X, II, 1593.

angaben[1]) in Widerspruch standen, wurde ein Vergleichspräparat dargestellt.

Aus Oxalester und Phosphorpentachlorid wurde zunächst Äthoxalylchlorid gewonnen und dieses dann mit Diphenylharnstoff[2]) umgesetzt.

Vergleich der beiden Präparate:

1. Eine Mischprobe zeigte keine Veränderung des Smp.

2. Beide sind in Alkohol und Äther entgegen den Literaturangaben ziemlich schwer löslich. An siedendem Alkohol sind fast 30 Teile zur Lösung nötig.

3. Durch Behandeln mit alkoholischem Kali liefern beide Präparate schon in der Kälte Diphenylharnstoff und Oxalsäure. Nachweis des ersteren wie früher. Die Oxalsäure wurde durch Smp. und schwerlösliches Ca-Salz identifiziert.

Umlagerung der Monoimidodiphenylparabansäure durch Alkoholat.

Die fein gepulverte Substanz wird in einem trockenen Gefäfs mit wenig über Kalk getrocknetem Alkohol (am besten Methylalkohol) angerieben und die berechnete Menge Alkoholatlösung zugegeben. Es tritt unter mäfsiger Selbsterwärmung Gelbfärbung und fast völlige Lösung ein. Nach kurzer Zeit (Reiben mit dem Glasstab!) schneller beim Erwärmen im Wasserbad scheidet sich ein zitronengelbes, wasserlösliches Pulver ab. Scharf abgesaugt und durch Essigsäure zersetzt liefert dieses dann die freie Phenylimidophenylparabansäure. Diese Verbindung läfst sich aus Alkohol nur schwierig umkristallisieren; man erhält sie jedoch so in Form von schönen weifsen Kristallblättchen vom Sp. 225°. Die alkoholische Lauge fällt man dann am besten mit Wasser und erhält den Körper so als schwach gelblich gefärbtes Pulver.

$C_{15}H_{11}O_2N_3$.

0,1528 g gaben 22,6 ccm N (21°; 726 mm).

Ber.	Gef.
N 15,85 %	N 16,06 %

Die Verbindung ist ziemlich schwer löslich in Alkohol, Aceton und Benzol, löslich in heifsem Chloroform, Soda und Ammoniak.

---

1) A. W. Hofmann, B. 2, 688. — v. Stojentin, J. pr. Ch. 32, 21. — Abenius, J. pr. Ch. 41, 81. — Blst. II, 411.

2) v. Stojentin, loc. cit.; Peratoner Gatz. 21, 301.

Überführung der Phenylimidomonophenylparabansäure in Monophenylparabansäure.

a) Mit Salzsäure.

Man verreibt die Substanz in einem kleinen, durch eingeschliffenen Stopfen verschliefsbaren Gläschen mit überschüssiger konz. Salzsäure, wobei fast völlige Lösung eintritt und läfst gut verschlossen noch über Nacht stehen. Nach dem Verdünnen mit Wasser wird der entstandene Kristallbrei abgesaugt, gewaschen und aus heifsem Wasser oder ganz verdünntem Alkohol umkristallisiert. Schön glänzende, weifse Blättchen. Smp. 209—10°. Monophenylparabansäure. Im Filtrat wurde Anilin nachgewiesen mit Hilfe von Nitrit und R-salz.

$C_9H_6O_3N_2$.

0,1522 g gaben 20,2 ccm N (15°; 725 mm).

Ber.		Gef.	
N	14,74 %	N	14,82 %

b) Mit alkoholischer Salzsäure.

Die Substanz wird mit absolutem Alkohol, dem etwas mehr als die berechnete Menge konz. Salzsäure zugesetzt ist, kurze Zeit gekocht. Nach dem Verdunsten des Alkohols wird der Niederschlag mit wenig Wasser versetzt, filtriert, gewaschen und aus heifsem Wasser umkristallisiert. Weifse Blättchen. Smp. 209—10°. Monophenylparabansäure. (Im Filtrat Anilin nachgewiesen.)

Melanoximid aus Diphenylguanidincyanid und seine Umlagerung durch Alkoholat.

Das Diphenylguanidindicyanid wurde nach den Angaben von Hofmann[1]) durch Sättigung einer mit Eis gekühlten, alkoholischen Lösung von Diphenylguanidin mit Cyangas bereitet. Aus Alkohol weifse, seidenglänzende Nadeln vom Smp. 174°, die in Ammoniak löslich sind. Hofmann[2]) gibt 154° für den Smp. an.

$C_{15}H_{13}N_5$.

0,1845 g gaben 0,4636 g CO_2 und 0,0853 g H_2O

0,2178 g gaben 56,2 ccm N (24° 701 mm).

Ber.		Gef.	
C	68,44 %	C	68,53 %
H	4,94 %	H	5,14 %
N	26,62 %	N	26,62 %

1) Hofmann, A. 67, 159.

2) Hofmann, A. 74, 1.

Zwecks Überführung in Melanoximid wird das Dicyanid mit verdünnter Essigsäure einige Zeit erwärmt. (Hofmann verwendet Salzsäure.) Es entsteht eine intensiv gelb gefärbte Lösung, die nach längerem Stehen (über Nacht) einen gelben Niederschlag ausscheidet, der sich aus verdünntem Alkohol oder besser aus 50proc. Essigsäure umkristallisieren läfst. Melanoximid, gelbe Kristalle; den von A. W. Hofmann nicht angegebenen Smp. fand ich zu 225—26° (aus Essigsäure).

$C_{15}H_{11}O_2N_3$.

0,1265 g gaben 0,3138 g CO_2 und 0,0500 g H_2O.

0,1100 g gaben 15,9 ccm N (17°; 721 mm).

Ber.		Gef.	
C	67,92 %	C	67,65 %
H	4,15 %	H	4,39 %
N	15,85 %	N	15,90 %

Der Körper ist schwer löslich in Wasser und siedendem Alkohol, löslich in Eisessig und heifser verdünnter Essigsäure; etwas löslich in kaltem Äther, unlöslich in Ammoniak und Sodalösung. Eine Mischprobe mit Phenylimidomonophenylparabansäure ergab eine wesentliche Schmelzpunkt-Erniedrigung (ca. 195°).

Umlagerung.

Das Melanoximid wurde in einem trockenen Gefäfse mit etwas mehr als der berechneten Menge Alkoholatlösung versetzt, wobei klare Lösung eintrat. Nach längerem Stehen schied sich ein gelbes Pulver ab, die Na-Verbindung der Phenylimidomonophenylparabansäure, aus der man durch Ansäuern mit Essigsäure die freie Säure abscheidet. Durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser wird diese gereinigt. Smp. 225°. Löslich in Ammoniak zum Unterschied von Melanoximid. Eine Mischprobe mit Phenylimidomophenylparabansäure aus Monoimidodiphenylparabansäure ergab keine Schmelzpunkterniedrigung.

Durch Salzsäure liefs sich die so erhaltene Phenylimidomonophenylparabansäure ebenfalls in Monophenylparabansäure überführen, was in genau derselben Weise, wie früher beschrieben, geschah.

Kondensation von Oxalester und Phenylharnstoff zu Monophenylparabansäure.

Fein gepulverter Monophenylharnstoff kfl. (0,7 g) wurde mit Oxalester (0,75 g) in einem trockenen Gefäfse verrieben und 2,5 ccm einer Äthylatlösung zugegeben (0,5 g Na in 10 ccm Methylalkohol). Zunächst

trat fast völlige Lösung ein. Nach einigem Stehen erstarrte die Masse zu einem festen Brei. Die ausgeschiedene Na-Verbindung wurde sofort durch Salzsäure zersetzt und die so entstandene Monophenylparabansäure abgesaugt, gewaschen und aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Smp. 209—10°.

$C_9H_6O_3N_2$.

0,1154 g gaben 16,0 ccm N (20°; 714 mm).

Ber.	Gef.
N 14,74 %	N 14,88 %

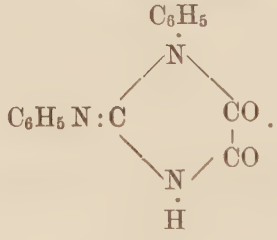
Titration: 0,1376 g brauchten in absolut alkoholischer Lösung 7,28 ccm $^1/_{10}$ Norm. KOH.

Ber.: 7,25 ccm.

Vergleich der verschiedenen Präparate:

1. Mischproben zeigen unveränderten Schmelzpunkt.
2. Sie sind löslich in Alkohol, Äther und heifsem Wasser.
3. Durch Erwärmen mit Alkali tritt Spaltung ein. Oxalsäure läfst sich durch Ca-acetat nachweisen, während Monophenylparabansäure keine schwer lösliche Ca-verbindung gibt.

Kondensation von Oxalester mit Diphenylguanidin und gleichzeitige Umlagerung.



Diphenylguanidin wurde nach Angaben von Weith[1]) und Rathke[2]) mit einigen Abänderungen dargestellt. Zweckmäfsig verfährt man

1) Weith, B. 7, 940.
2) Rathke, B. 12, 772.

folgendermafsen. Man versetzt eine heifse alkoholische Lösung von Sulfocarbanilid mit überschüssigem konz. Ammoniak und trägt dann unter fortwährendem Umschütteln und Erwärmen so lange Bleiglätte ein, bis eine filtrierte Probe der Flüssigkeit beim Erwärmen mit Bleioxyd dieses nicht mehr schwärzt. (Auf 10 g Carbanilid ca. 100 g Bleioxyd.) Dann wird filtriert, der Alkohol verdampft und der Rückstand mit Wasser versetzt, wodurch das Diphenylguanidin ausgefällt wird. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol Smp. 147°. (Reinigen durch Lösen in Salzsäure und Fällen mit KOH erwies sich als unnötig.)

Kondensation.

Diphenylguanidin (1 g) und Oxalester (0,7 g) wurden in einem trockenen Gefäfse verrieben und das $1^1/_2$fache der berechneten Menge Alkoholatlösung zugegeben. Es trat fast völlige Lösung ein. Durch Zusatz von Essigsäure wird daraus ein gelblich-weifser Körper erhalten. Aus der alkoholischen Lösung mit Wasser gefällt, gelbliches Pulver Smp. 225°. Phenylimidomonophenylparabansäure.

$C_{15}H_{11}O_2N_3$.

0,1537 g gaben 22,6 ccm N (18°; 716 mm).

Ber.	Gef.
N 15,85 %	N 15,98 %

Titration: 0,2232 g in absolut alkoholischer Lösung brauchten: 8,49 ccm $^1/_{10}$ Norm. KOH.

Ber.: 8,43 ccm.

Einwirkung von Phenylisocyanat auf Cyanformanilid und Monoimidodiphenylparabansäure.

Die beiden Substanzen wurden in trockenen, leicht verstopften Präparatgläsern mit überschüssigem Phenylisocyanat längere Zeit im Ölbad auf ca. 120° erhitzt. Zunächst tritt allmählich Lösung ein und dann beginnt eine sich langsam vermehrende Ausscheidung. Nach dem Erkalten ist die ganze Reaktionsmasse zu einem harten Klumpen erstarrt, der nur durch Zertrümmern des Glases von diesem getrennt werden kann. Der erhaltene Körper ist in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich, aufser Eisessig, aus dem er sich gut umkristallisieren läfst und so in glänzenden Nadeln vom Smp. 225° ge-

wonnen wird. Der Körper erweist sich als äufserst beständig und wird speziell durch Einwirkung von konz. Salzsäure nicht in Diphenylparabansäure übergeführt.

$C_{22}H_{16}O_3N_4$.

0,1552 g gaben 0,3897 g CO_2 und 0,0615 g Wasser.
0,1238 g gaben 16,6 ccm N (13°; 723 mm).

Gef.		Ber.	
C	68,48 %	C	68,75 %
H	4,40 %	H	4,17 %
N	15,06 %	N	14,58 %

Anhang

Über 1,3-Diphenylpropen.

$C_6H_5 . CH : CH . CH_2 . C_6H_5$.

Einleitung.

Marckwald[1]) hat gezeigt, dafs die CH_2-Gruppe des Indens eine bemerkenswerte Reaktivität besitzt und hat diese durch die Annahme erklärt, dafs die Kohlenstoffdoppelbindungen auf die mittelständige CH_2-Gruppe einen ähnlichen acidificierenden Einflufs ausüben, wie er der CO-Gruppe zukommt.

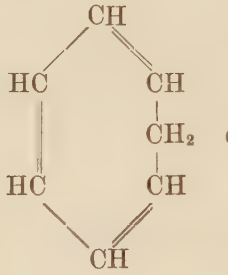
Thiele[2]) erweiterte die Marckwald'schen Untersuchungen durch den Nachweis, dafs sich die Reaktionsfähigkeit des Indens beim Cyclopentadien und Fluoren wiederfindet und führte ebenso wie Marckwald die Reaktivität der CH_2-Gruppe auf die auflockernde Wirkung der benachbarten Kohlenstoffdoppelbbindungen zurück.

Auf Grund seiner Theorie der Partialvalenzen deutet Thiele diese auflockernde Wirkung dahin, dafs die Partialvalenzen der benachbarten, doppelt gebundenen Kohlenstoffatome einen Teil der Affinitätskraft des Methankohlenstoffatoms beanspruchen, so dafs für das Wasserstoffatom nur ein geringerer Betrag zurückbleibt. Gut vereinbar mit diesen Vorstellungen erschien die Abnahme der Reaktionsfähigkeit vom Cyclopentadien über das Inden zum Fluoren unter der Voraussetzung, dafs die Benzoldoppelbindung eine geringere aktivierende Kraft ausübt als die eigentliche Aethylendoppelbindung.

1) B. 28, 1501.

2) B. 33, 666, 850. — A. 306, 197.

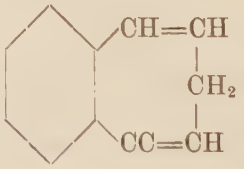
Überraschenderweise zeigte das auf Grund seiner Bildungsweise als acyclisches Analogen als $H_2C:CH—CH_2—CH:CH_2$ angesprochene Piperylen nicht die erwartete Kondensationsfähigkeit und ebenso fehlte diese dem Cycloheptatrien.



Cycloheptatrien.

Die Reaktionsunfähigkeit des Piperylens[1]) ist — wie Thiele zeigte — darauf zurückzuführen, dafs in dem Piperylen der isomere, durch Verschiebung der Doppelbindungen resultierende Kohlenwasserstoff, $CH_3—CH:CH.CH:CH_2$, vorliegt. Beim Cycloheptatrien ist diese Deutung nicht möglich. Für das Fehlen der Kondensationsfähigkeit versucht Thiele eine Deutung dahin zu geben, dafs sich die beiden, dem Methylen benachbarten C-Atome so nahe kommen, dafs zwischen ihnen ein teilweiser Ausgleich der Partialvalenzen stattfindet[2]).

Eine völlig analoge Beobachtung hatten Dieckmann und v. Fischer[3]) beim Phencycloheptadien



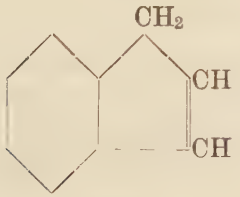
gemacht, das sich ebenso wie Cycloheptatrien als nicht kondensierbar mit Oxalester erwies.

Über den Grad der Aktivierung durch zwei Aethylendoppelbindungen in acyclischen Verbindungen liegen bisher keine Erfahrungen vor, da das Piperylen — nach Thiele — nicht die ihm früher zugeschrie-

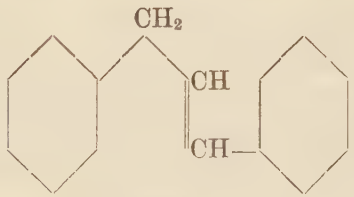
1) Vergl. A 319, 226.
2) Vergl. dazu Vorländer, A. 320, 118.
3) v. Fischer, Dissertation, München 1902.

bene Konstitution $CH_2 : CH—CH_2—CH : CH_2$ besitzt, sondern, wie erwähnt, $CH_3—CH=CH—CH : CH_2$ zu formulieren ist[1]).

Die Nichtkondensierbarkeit des Diphenylmethans[2]) zeigt, daſs der Einfluſs zweier Phenylgruppen nicht genügt, um Kondensationsfähigkeit herbeizuführen. Es schien daher von Interesse, einen Kohlenwasserstoff zu untersuchen, in welchem eine CH_2-Gruppe unter dem Einfluſs einer Aethylendoppelbindung und eines Phenylrestes steht. Ein solcher Kohlenwasserstoff liegt vor in dem 1,3-Diphenylpropen, das als acyclisches Analogon des Indens aufgefaſst werden kann.



Inden



1,3-Diphenylpropen

Meine Versuche über die Kondensationsfähigkeit des Kohlenwasserstoffs zeigten nun, daſs die Methylengruppe des Diphenylpropens keine Kondensation einzugehen vermag, der Kohlenwasserstoff sich also dem von Thiele[3]) nach dieser Richtung hin untersuchten Diphenylmethan und Dihydronaphtalin analog verhält.

Theoretischer Teil.

Zur Darstellung des 1,3-Diphenylpropens boten sich im wesentlichen folgende Wege.

1. Aus α-Benzylzimmtsäure (Benzalhydrozimmtsäure).

Durch Addition von Bromwasserstoff an die α-Benzylzimmtsäure muſste man zu einer β-Brom-α-Benzylhydrozimmtsäure gelangen nach folgender Gleichung:

$$\underset{\substack{\dot{C}H_2 . C_6H_5 \\ \alpha\text{-Benzylzimmtsäure}}}{C_6H_5 . CH : C . COOH} + BrH = \underset{\substack{\dot{C}H_2 . C_6H_5 \\ \beta\text{-Brom-}\alpha\text{-Benzylhydrozimmtsäure}}}{C_6H_5 . CHBr . CH . COOH}$$

1) Thiele, loc. cit.
2) Albrecht, Dissertation, München 1901.
3) Albrecht, loc. cit.

Beim Behandeln dieser β-Säure mit heifser Sodalösung konnte man dann unter gleichzeitiger Bromwasserstoff- und Kohlendioxyd-Abspaltung zu dem ungesättigten Kohlenwasserstoff gelangen, analog der Bildung von Styrol aus β-Bromphenylpropionsäure.[1])

$$C_6H_5.CHBr.CH_2.COONa = \underset{\text{Styrol}}{C_6H_5.CH{=}CH_2} + NaBr + CO_2$$

$$C_6H_5.CHBr.\underset{\displaystyle CH_2.C_6H_5}{\overset{\displaystyle |}{CH}}.COONa = \underset{\text{Diphenylpropen}}{C_6H_5.CH{=}CH.CH_2.C_6H_5} + NaBr + CO_2$$

2. Aus Dibenzylketon.

Durch Einwirkung von PCl_5 auf Dibenzylketon[2]) entsteht das ungesättigte Chlorid der Formel $C_6H_5.CH_2.CCl{=}CH.C_6H_5$. Durch Reduktion dieses Chlorids in ätherischer Lösung (alkoholhaltiger Äther) mit metall. Natrium war die Möglichkeit zur Bildung des Diphenylpropens gegeben.[3])

$$C_6H_5.CH_2.CCl{=}CH.C_6H_5 + 2H = \underset{\text{Diphenylpropen}}{C_6H_5.CH_2.CH{=}CH.C_6H_5} + HCl$$

3. Aus Dibenzylcarbinol.

Wenn man in diesem Körper die OH-Gruppe durch Cl ersetzt, gelangt man zu einem Chlorid folgender Konstitution:

$$C_6H_5.CH_2.CHCl.CH_2.C_6H_5.$$

Durch Abspaltung eines Mol. HCl mufste dann der ungesättigte Kohlenwasserstoff Diphenylpropen daraus entstehen.

4. Aus Benzalacetophenon.

Wie Harries[4]) gezeigt hat, liefert Benzalacetophenon bei der Reduktion mit Natriumamalgam neben einem Kondensationsprodukt in der Hauptsache einen gesättigten Alkohol der Formel:

$$C_6H_5.CH_2.CH_2.CHOH.C_6H_5.$$

In diesem Falle liefse sich die OH-Gruppe durch Chlor ersetzen, wodurch das Chlorid

$$C_6H_5.CH_2.CH_2.CHCl.C_6H_5$$

1) A. 195, 135; B. 11, 515.
2) Wieland, B. 37, 1144; vergl. auch B. 37, 1428.
3) B. 36, 771.
4) A. 296, 325.

entstünde, das durch Abspaltung eines Mol. HCl zu dem Diphenylpropen führen würde.

$$C_6H_5 . CH_2 . CH{=}CH . C_6H_5.$$

Als der gangbarste Weg erwies sich der von der α-Benzylzimmtsäure ausgehende. Diese Säure wird erhalten [1]) durch Kondensation von hydrozimmtsaurem Natrium mit Benzaldehyd bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid als wasserentziehendem Mittel.

$$C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . COONa + O(H)C . C_6H_5 = C_6H_5 . CH{:}C(CH_2 . C_6H_5) . COONa$$

Die Darstellung der Säure auf diese Art ist sehr zeitraubend und liefert keine gute Ausbeute, weshalb ich Versuche nach verschiedener Richtung hin aufnahm, um auf einfachere Art zu der Säure zu gelangen.

Ein Versuch die Kondensation von Hydrozimmtsäureester und Benzaldehyd nach der Claisen'schen Methode [2]) durch Einwirkung von Natrium zu bewirken, ergab nur eine geringe Ausbeute.

$$C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . COOR + O(CH) . C_6H_5 = C_6H_5 . CH{:}C(CH_2 . C_6H_5) . COOR$$

Da das methylmalonsaure Natrium, wie Stuart [3]) gezeigt hat, der Kondensation mit Benzaldehyd viel leichter zugänglich ist, hoffte ich, die Benzylzimmtsäure auf analoge Weise aus benzylmalonsaurem Natrium [4]) und Benzaldehyd glatter erhalten zu können. In dieser Richtung unternommene Versuche ergaben, dafs die Reaktion hier nicht mit ähnlicher Leichtigkeit wie beim methylmalonsauren Natrium eintritt. Selbst beim Erhitzen auf dem Wasserbade war eine Kondensation kaum nachweisbar. Nimmt man diesen Versuch bei hoher Temperatur vor, so tritt wohl Kondensation ein, doch spaltet die Säure im Entstehungsmoment CO_2 ab und liefert den Kohlenwasser-

---

1) Schmitt, J. pr. Chem. 62, 545.

2) B. 23, 976; B. 24, 144.

3) J. Chem. Soc. 43, 404. Fittig, B. 16, 1436.

4) Benzylmalonsaures Natrium ist leicht zugänglich durch Einwirkung von Benzylchlorid auf Malonester mit Hilfe von Natriumäthylat. B. 24, 1060. A. 256, 91.

stoff[1]). Diese Reaktion nimmt jedoch keinen glatten Verlauf; infolge von Nebenreaktionen bietet sie nicht den geringsten Vorteil.

Infolge des negativen Resultates all dieser Versuche wurde der zuerst beschriebene Weg zur Gewinnung der Benzylzimmtsäure beibehalten, und dann durch Bromwasserstoff Anlagerung und nachfolgende gleichzeitige Abspaltung von BrH und CO_2 aus der bromierten Säure der Kohlenwasserstoff gewonnen.

Mit Brom liefert das Diphenylpropen ein kristallisiertes Dibromid, das sich durch Behandeln mit Zink wieder in den Kohlenwasserstoff zurückverwandeln läfst.

$$C_6H_5 . CH : CH . CH_2 . C_6H_5 + 2\,Br = C_6H_5 . CHBr . CHBr . CH_2 . C_6H_5.$$

Die Konstitution des Kohlenwasserstoffes wird bestätigt durch den Verlauf der Oxydation mit Permanganat, wodurch das Diphenylpropen in Benzoesäure und Phenylessigsäure gespalten wird.

$$C_6H_5 . CH : CH . CH_2 . C_6H_5 + 4O = C_6H_5 . COOH + C_6H_5 . CH_2 . COOH$$

Ferner lassen sich als Beweismittel noch anführen eine Molekulargewichtsbestimmung und eine Titration mit Brom.

Francis[2]) beschreibt das Diphenylpropen vorliegender Konstitution als einen kristallisierten Körper (ich konnte das Diphenylpropen niemals in fester Form erhalten), und hat ihn als Nebenprodukt bei der Einwirkung von Natriumalkoholat und Jodaethyl auf Dibenzylketon erhalten. Die Bildung desselben schreibt er der reduzierenden Wirkung des Alkoholats zu und hält sie für eine Analogie der Bildung von Stilben aus Desoxybenzoin mit Natriumaethylat. Derselbe Forscher führt auch ein Dibromadditionsprodukt an, dessen Smp. sich jedoch wesentlich von dem von mir gefundenen unterscheidet.

Auf Grund der von Francis angegebenen Darstellungsweise, sowie von Analysen und Molekulargewichtsbestimmung ist es unzweifelhaft, dafs hier ein 1,3-Diphenylpropen angeführter Konstitution vorliegt. Es ist deshalb anzunehmen, dafs in dem von Francis und von mir dargestellten Diphenylpropen zwei stereoisomere Formen desselben vorliegen.

1) Vergl. Thiele, A. 306, 199. Bildung von $C_6H_5 . CH : CH . CH : CH . C_6H_5$ aus Zimmtaldehyd und phenylessigsaurem Natrium bei 230—40°.

2) J. Chem. Soc. 75, 869.

Experimenteller Teil.

α-Benzylzimmtsäure (α-Benzalhydrozimmtsäure).

$$C_6H_5 . CH{=}C . COOH$$
$$\dot{C}H_2 . C_6H_5$$

Hydrozimmtsäure — nach den Angaben von Gabriel[1]) hergestellt — wurde in das Natriumsalz übergeführt, dieses in gut getrocknetem Zustande mit Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid nach der Vorschrift von Schmitt[2]) sechs Stunden lang im Ölbad auf 160° erhitzt und dann zirka achtmal mit viel Wasser ausgekocht. Dann wird in Soda gelöst, zur Entfernung der entstandenen öligen, neutralen Nebenprodukte ausgeäthert und hierauf die sodaalkalische Lösung mit Schwefelsäure gefällt. Das so gewonnene Rohprodukt wird aus mit wenig Wasser versetztem Methylalkohol umkristallisiert und zeigt dann den richtigen Smp. 158—59°.

Der Aethylester der α-Benzylzimmtsäure bildet schöne farblose Kristalle vom Smp. 44—45°.

$C_{18}H_{18}O_2$

0,2248 g gaben 0,6666 g CO_2 und 0,1380 g H_2O.

Ber.		Gef.	
C	81,20 %	C	80,88 %
H	6,77 %	H	6,82 %

Versuche über die Reaktionsfähigkeit der Methylengruppe in diesem Ester verliefen ebenfalls resultatlos. Zu diesem Zwecke wurde versucht, den Ester mit Oxalester zu kondensieren, jedoch ohne Erfolg.

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CH:C.COOR \\ \quad\dot{C}H \quad C_2H_5O \,.\, CO.COOC_2H_5 \\ \quad\dot{H} \\ \quad C_6H_5 \end{array} \longrightarrow \left[\begin{array}{l} C_6H_5.CH:C.COOR \\ \qquad\qquad\dot{C}H.CO.COOC_2H_5 \\ \qquad\qquad\dot{C}_6H_5 \end{array}\right]$$

β-Brom-α-Benzylhydrozimmtsäure.

$$C_6H_5 . CHBr . CH . COOH$$
$$\dot{C}H_2 . C_6H_5$$

α-Benzylzimmtsäure (10 g) wurden mit (35 ccm) Bromwasserstoffeisessig (ca. 39proz.) ungefähr 36 Stunden im Einschlufsrohr im

1) B. 13, 1680.

2) J. pr. Chem. 62, 545.

Wasserbad erhitzt. Ist die Reaktion gut verlaufen, so ist fast kein Druck im Rohr und das Reaktionsprodukt hat sich in schönen Nadeln abgeschieden. Man saugt ab und deckt mit wenig Eisessig. Die Säure läfst sich aus Eisessig umkristallisieren und bildet dann kleine, seidenglänzende, weifse Nädelchen vom Smp. 191,5°. Sie ist unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Äther, Aethyl- und Methylalkohol, in warmem Benzol und Chloroform.

0,2505 g gaben 0,5510 g CO_2 und 0,1077 g H_2O.

Zur Halogenbestimmung wurde die Substanz nach Volhard[1]) mit Soda und Salpeter geschmolzen und mit $^1/_{10}$ Normal-Silbernitratlösung titriert.

0,1689 g brauchten 5,30 ccm $^1/_{10}$ Norm. $AgNO_3$-Lösung.

Ber. 5,295 ccm $AgNO_3$-Lösung.

$C_{16}H_{15}O_2Br$.

Ber.		Gef.	
C	60,18 %	C	59,98 %
H	4,70 %	H	4,78 %
Br	25,07 %	Br	25,07 %

Ein Versuch, die bromierte Säure mit $^1/_{10}$ Normalkalilauge zu titrieren, gelang wegen zu leichter Spaltung der Säure nicht.

1,3-Diphenylpropen.

$C_6H_5 . CH : CH . CH_2 . C_6H_5$.

Die bromierte Säure wird in überschüssige heifse Sodalösung eingetragen. Es scheidet sich schnell ein Öl ab, das auf der Flüssigkeit schwimmt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird unter häufigem Durchschütteln noch etwa eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten wird das Öl in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung getrocknet und nach dem Verdunsten des Äthers der ölige Rückstand in Vakuum destilliert. Sdp. 177—80° bei 15 mm; 186° bei 23 mm.

Farbloses Öl von angenehmem, hyazinthenähnlichem Geruch, das auch nach längerem Stehen oder Reiben mit dem Glasstab nicht fest wird[2]).

---

1) A. 190, 40.

2) Francis (Journ. Chem. Soc. 75, 869) beschreibt das Diphenylpropen als einen kristallisierten Körper vom Smp. 57° und einem Sdp. von ca. 276°. Das Dibromid hat einen Smp. von 231°.

0,2385 g gaben 0,8091 g CO_2 und 0,1561 g H_2O.

$C_{15}H_{14}$

Ber.	Gef.
C 92,78 %	C 92,52 %
H 7,22 %	H 7,27 %

Molekulargewichtsbestimmung.

0,2613 g in Benzol (10,47 g) gelöst ergaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,64°.

Molekulargewicht: Ber. 196

Gef. 202

Der Kohlenwasserstoff ist mit Brom titrierbar.

1,257 g brauchten 0,31 ccm Br. Ber. 0,32 ccm.

Man kann das Diphenylpropen auf 300° erhitzen, ohne dafs eine Umlagerung eintritt.

Bei längerem Stehen an der Luft scheint der Kohlenwasserstoff sich etwas zu oxydieren, da Benzaldehydgeruch auftritt.[1])

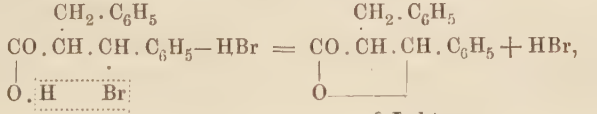
Diphenylpropendibromid.

$C_6H_5 . CHBr . CHBr . CH_2 . C_6H_5$.

Diphenylpropen wird in Tetrachlorkohlenstoff gelöst und zu der gut gekühlten Lösung eine solche von Brom in Tetrachlorkohlenstoff

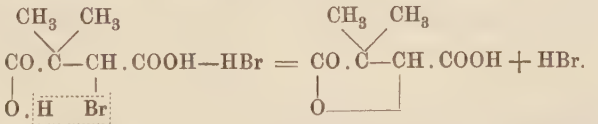
---

1) Aus dem ölförmigen Kohlenwasserstoff hatten sich einige Male nach längerem Stehen Kristallnadeln abgeschieden, die ein neutrales Produkt darstellten und nach der Analyse nicht aus Kohlenwasserstoff bestanden. Es lag die Vermutung nahe, dafs sich hier aus der bromierten Säure ein β-Lakton gebildet habe nach der Formel



β-Lakton

analog der Bildung des β-Laktons der Dimethyläpfelsäure aus as-Dimethylmonobrombernsteinsäure nach von Baeyer.*)



β-Lakton der Dimethyläpfelsäure

Alle Versuche aus der β-Brom-α-benzylhydrozimmtsäure mit Silberoxyd nach der Vorschrift von Baeyers ein β-Lakton zu gewinnen, verliefen resultatlos.

*) B. 30, 1954. — Vgl. auch Fichter, Ber. 43, 3270.

langsam unter Feuchtigkeitsausschluſs zutropfen lassen, bis die zunächst momentan verschwindende Farbe des Broms bestehen bleibt. Dann wird der Tetrachlorkohlenstoff auf dem Wasserbad oder im Vakuum verdunstet. Die hinterbleibende zähe Masse wird durch Reiben mit dem Glasstab, am besten unter Zusatz von etwas absol. Alkohol, kristallinisch.

Durch Umkristallisieren aus wenig Alkohol erhält man das Dibromid in Form von kleinen, farblosen Nädelchen vom Smp. 110°.

0,1237 g gaben 0,2304 g CO_2 und 0,0482 g H_2O.

0,1011 g gaben 0,1070 g Bromsilber.

$C_{15}H_{14}Br_2$.

Ber.		Gef.	
C	50,85 %	C	50,80 %
H	3,96 %	H	4,33 %
Br	45,19 %	Br	45,04 %

Diphenylpropen aus dem Dibromid [1]).

Das Dibromid wird in Äther gelöst und das Doppelte der berechneten Menge Zinkspäne zugegeben. Das Gemenge erwärmt sich nur schwach und wird einige Zeit am Rückflufskühler zum Sieden des Äthers erhitzt. Nach längerer Einwirkung wird die ätherische Lösung durch mehrfaches Schütteln mit Wasser von dem Zinkbromid befreit, getrocknet und der Äther verdunstet. Es hinterbleibt ein Öl, das völlig halogenfrei ist und Permanganat rasch entfärbt. Diphenylpropen. Mit Brom geht es wieder in das Dibromid vom Smp. 110° über. Auf diese Weise läfst sich der Kohlenwasserstoff leicht rein gewinnen, ebenso wie man ihn so auch aus Gemischen isolieren kann, indem man das Dibromid darstellt und daraus dann den Kohlenwasserstoff gewinnt.

Oxydation des Diphenylpropens [2]).

Der Kohlenwasserstoff wurde in Wasser suspendiert und unter stetem Schütteln Permanganatlösung (ca. 5proc.) in kleinen Mengen zugegeben. Die Oxydation ging langsam vor sich und beansprucht ungefähr zwei Tage. Wenn das Permanganat nicht mehr entfärbt wird, entfärbt man mit wenig Alkohol, filtriert, äthert aus und dampft die wäfsrige Lösung ein. Der Rückstand wird mit wenig Wasser

1) Vergl. Michael, J. pr. Chem. 43, 589.

2) Vergl. B. 32, 29.

aufgenommen und mit Schwefelsäure ausgefällt. Durch Äther entzieht man die entstandenen Säuren der Lösung und erhält sie dann nach dem Abdunsten des Äthers als ein Kristallgemenge. Phenylessigsäure und Benzoesäure, die auf folgende Art getrennt wurden.

Die Säuren wurden zunächst mit $^1/_1$ Norm. Na OH neutralisiert. Zu der Lösung wurden dann die Hälfte der zur Neutralisation nötigen Anzahl Kubikzentimeter an $^1/_1$ Norm. HCl zugegeben, wodurch eine reichliche Fällung entstand. Benzoesäure, nach dem Filtrieren und Waschen lag der Smp. bei 121°. Das Filtrat wurde eingeengt und dann durch weiteren Zusatz von Salzsäure die Phenylessigsäure ausgefällt, die ebenfalls durch den Smp. identifiziert wurde. Diese Trennungsmethode war vorher an einem Gemenge gleicher Teile Benzoesäure und Phenylessigsäure studiert worden und hatte sich als brauchbar erwiesen.

Kondensationsversuche des 1,3-Diphenylpropens mit Oxalester[1]).

Bei den Versuchen über die Kondensationsfähigkeit des Kohlenwasserstoffes mit Oxalester wurde zunächst nach Henles Vorschrift zur Darstellung des Fluorenoxalesters verfahren. Demgemäfs wurde der Kohlenwasserstoff (1 g) in Alkoholat (0,17 g Na — $1^1/_2$ Mol.) gelöst und zu der heifsen Lösung Oxalester (0,75 g) in Alkohol auf einmal zugegeben. Während bei dem Fluoren nach dem Verdampfen des Alkohols eine Natriumverbindung des Kondensationsproduktes zurückbleibt, konnte in diesem Falle die Bildung eines ähnlichen Kondensationsproduktes nicht festgestellt werden. Durch Variieren der Versuchsbedingungen, wie längeres Erwärmen auf dem Wasserbad etc., trat ebenfalls keine Kondensation ein, da das Diphenylpropen unverändert wieder gewonnen werden konnte.

Auch als nach den von Wislicenus[2]) für die Darstellung des Fluorenoxalesters vorgeschlagenen Versuchsbedingungen Oxalester und Natriumalkoholat in ätherischer Suspension auf den Kohlenwasserstoff einwirkten, blieb dieser völlig unangegriffen.

---

1) Thiele, B. 33, 666, 850. Henle, Diss., München 1902.
2) Wislicenus, B. 33, 771.

Curriculum vitae.

Verfasser vorliegender Arbeit wurde am 13. Mai 1881 zu Mannheim als Sohn des Chemikers Ludwig Kämmerer geboren. Er besuchte zunächst das Progymnasium zu Höchst a/Main bis zu seinem 15. Jahre und darauf das humanistische Gymnasium zu Wiesbaden. Nach bestandener Reifeprüfung, Ostern 1899, bezog er die Universität Marburg a/Lahn, um Chemie zu studieren. Vom SS. 1900 ab besuchte Verfasser die Universität München, wo er in dem Laboratorium des Herrn Geheimrat Professor Dr. Ritter von Baeyer arbeitete und nach bestandenem Verbandsexamen und der Ergänzungsprüfung auch vorliegende wissenschaftliche Arbeit unter Leitung von Herrn Professor Dr. W. Dieckmann ausführte.

Ich hörte die Vorlesungen der folgenden Herren Professoren und Dozenten:

in Marburg a/Lahn: Zincke, Melde, Schenck, Kayser, Kühnemann, Tuczek, Fittica, Bauer, v. Dalvigk, Kohl;

in München: von Baeyer, Röntgen, Hofmann, Piloty, v. Groth, v. Zittel, Willsätter, Rothpletz, Dieckmann, Königs, Sand.